PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2003055751 A

(43) Date of publication of application: 26.02.03

(51) Int. CI

C23C 2/06

C21D 9/46

C22C 18/00

C22C 18/02

C22C 18/04

C22C 38/00

C22C 38/58

C23C 2/28

C23C 2/40

(21) Application number: 2001304034

(22) Date of filing: 28.09.01

(30) Priority:

06.06.01 JP 2001170857

(71) Applicant:

NIPPON STEEL CORP

(72) Inventor:

FUJITA NOBUHIRO AZUMA MASASHI TAKAHASHI MANABU MORIMOTO YASUHIDE KUROSAKI MASAO MIYASAKA AKIHIRO

(54) HIGH STRENGTH HOT DIP GALVANIZED STEEL SHEET HAVING EXCELLENT PLATING ADHESION ON HIGH WORKING AND **EXCELLENT DUCTILITY, AND PRODUCTION METHOD THEREFOR**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high strength hot dip galvanized steel sheet which has improved unplating and plating adhesion on high working, and has excellent ductility, and to provide a production method therefor.

SOLUTION: The high strength hot dip galvanized steel sheet has a plated layer having a composition

containing 0.001 to 0.5% Al and 0.001 to 2% Mn, and containing, at need, 5 to 20% Fe, and the balance Zn with inevitable impurities. The Si content in the steel: X(%), the Mn content in the steel: Y(%), the Al content in the steel: Z(%), the Al content in the plated layer: A(%) and the Mn content in the plated layer: B(%) satisfy the following inequality (1), and the microstructure of the steel sheet consists of, by volume fraction, 70 to 97% ferrite having a mean grain diameter of 220 µm and 3 to 30% austenite and/or martensite having a mean grain diameter of 210 µm. 3-(X+Y/10+Z /3)-12.5×(A-B)30...(1).

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-55751 (P2003-55751A)

(43)公開日 平成15年2月26日(2003.2.26)

| (51) Int.Cl.7 | 識別記号 | F I 7-73-ド(参考 | \$) |
|---------------|------------------------------|------------------------------|-------------|
| C 2 3 C 2/06 | | C 2 3 C 2/06 4 K 0 2 7 | , |
| C 2 1 D 9/46 | | C21D 9/46 J 4K037 | , |
| C 2 2 C 18/00 | | C 2 2 C 18/00 | |
| 18/02 | | 18/02 | |
| 18/04 | | 18/04 | |
| | 審査請求 | 未請求 請求項の数16 OL (全 12 頁) 最終頁に | 説に |
| (21)出願番号 | 特顧2001-304034(P2001-304034) | (71) 出願人 000006655 | |
| | | 新日本製鐵株式会社 | |
| (22)出願日 | 平成13年9月28日(2001.9.28) | 東京都千代田区大手町2丁目6番3号 | |
| | | (72)発明者 藤田 展弘 | |
| (31)優先権主張番号 | 特願2001-170857 (P2001-170857) | 富津市新富20-1 新日本製鐵株式会 | 社技 |
| (32)優先日 | 平成13年6月6日(2001.6.6) | 術開発本部内 | |
| (33)優先権主張国 | 日本(JP) | (72)発明者 東 昌史 | |
| | | 富津市新富20-1 新日本製鐵株式会 | 社技 |
| | | 術開発本部内 | |
| | | (74)代理人 100067541 | |
| | | 弁理士 岸田 正行 (外2名) | |
| | | | |
| | | 最終頁に | こ続く |

(54) 【発明の名称】 高加工時のめっき密着性および延性に優れた高強度溶融 Zn めっき鋼板及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 不めっきや高加工時のめっき密着性を改善した延性の優れた高強度溶融亜鉛めっき鋼板及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 A1:0.001~0.5%、Mn: 0.001~2%を含有し、必要に応じFe:5~20%を含有し、残部がZn及び不可避不純物からなるめっき層を有する溶融亜鉛めっき鋼板であって、鋼のSi含 有率:X (%)、鋼のM n含有率:Y (%)、鋼のA l 含有率:Z (%)、めっき層のA l 含有率:A (%)、めっき層のM n 含有率:B (%)が、下記(I) 式を満たし、鋼板のミクロ組織が、体積分率で、平均粒径が 2 0 μ m以下のフェライト 7 0 \sim 9 7 %、平均粒径が 1 0 μ m以下のオーステナイト及U/またはマルテンサイト 3 \sim 3 0 %からなる高強度溶融 2 1 めっき鋼板。

 $3 - (X + Y/10 + Z/3) - 12.5 \times (A-B) \ge 0 \cdots (1)$

【特許請求の範囲】

【請求項1】 質量%で、

 $C : 0.0001 \sim 0.3\%$

 $Si: 0. 01 \sim 2.5\%$

Mn: 0. 01-3%

A1:0.001~4%を含有し、残部Fe及び不可避 不純物からなる鋼板の表面に、質量%で、

1

A1:0.001~0.5%,

 $Mn:0.001\sim2\%$ 、を含有し、残部がZn及び不 であることを特徴とする高加工時のめっき可避不純物からなるめっき層を有する溶融亜鉛めっき鋼 10 延性に優れた高強度溶融Znめっき鋼板。板であって、 *

 $3 - (X+Y/10+Z/3) - 12.5 \times (A-B) \ge 0 \cdot \cdot \cdot (I)$

【請求項2】 さらにめっき層中に質量%で、Fe:5~20%を含有することを特徴とする請求項1記載の高加工時のめっき密着性および延性に優れた高強度溶融2nめっき鋼板。

【請求項3】 さらにめっき層中に質量%で、

 $Ca: 0. 001 \sim 0.1\%$

 $Mg: 0.001 \sim 3\%$

 $Si: 0. 001 \sim 0.1\%$

 $Mo: 0. 001 \sim 0.1\%$

 $W: 0. 001 \sim 0.1\%$

 $Zr:0.001\sim0.1\%$

 $Cs: 0. 001 \sim 0.1\%$

 $Rb: 0. 001 \sim 0.1\%$

 $K: 0. 001 \sim 0.1\%$

 $Ag: 0. 001 \sim 5\%$

 $Na: 0. 001 \sim 0. 05\%$

 $Cd: 0. 001 \sim 3\%$

 $Cu: 0. 001 \sim 3\%$

 $Ni: 0.001 \sim 0.5\%$

 $Co: 0. 001 \sim 1\%$

 $La: 0. 001 \sim 0.1\%$

T1:0.001~8%

 $Nd: 0. 001 \sim 0. 1\%$

 $Y: 0. 001 \sim 0.1\%$

 $In: 0.001 \sim 5\%$

Be: 0. $001 \sim 0.1\%$

 $Cr: 0.001 \sim 0.05\%$

 $Pb: 0.001 \sim 1\%$

H f: 0. $001 \sim 0.1\%$

 $Tc:0.001\sim0.1\%$

 $T i : 0. 001 \sim 0.1\%$

 $Ge: 0.001 \sim 5\%$

 $Ta: 0. 001 \sim 0.1\%$

 $V: 0. 001 \sim 0.2\%$

B:0.001~0.1%、の1種または2種以上を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の高加工時のめっき密着性および延性に優れた高強度溶融2nめっき鋼板。

*網のSi含有率:X(質量%)、鋼のMn含有率:Y(質量%)、鋼のAl含有率:Z(質量%)、めっき層のAl含有率:A(質量%)、めっき層のMn含有率:B(質量%)が、下記(I)式を満たし、鋼板のミクロ組織が、体積分率で70~97%のフェライトを主相としその平均粒径が20μm以下であり、第2相として体積分率で3~30%のオーステナイト及び/またはマルテンサイトからなり、第2相の平均粒径が10μm以下であることを特徴とする高加工時のめっき密着性および延性に優れた高強度溶融2nめっき鋼板。

【請求項4】 鋼板の第2相であるオーステナイト及び /またはマルテンサイトの平均粒径がフェライトの平均 粒径の $0.01\sim0.7$ 倍であることを特徴とする請求 項 $1\sim3$ の何れか1項に記載の高加工時のめっき密着性 および延性に優れた高強度溶融Znめっき鋼板。

【請求項5】 鋼板のミクロ組織が、体積分率で50~95%のフェライトを主相としその平均粒径が20μm 以下であり、第2相として体積分率で3~30%のオーステナイト及び/またはマルテンサイトを含有し、それらの平均粒径が10μm以下であり、さらに体積分率で2~47%のベイナイトからなることを特徴とする請求項1~4の何れか1項に記載の高加工時のめっき密着性および延性に優れた高強度溶融2nめっき鋼板。

【請求項6】 鋼が、さらに質量%で、

Mo:0.001~5%、を含有することを特徴とする 請求項1~5のいずれか1項に記載の高加工時のめっき 密着性および延性に優れた高強度溶融2nめっき鋼板。

30 【請求項7】 鋼が、さらに質量%で、

 $Cr: 0. 001 \sim 25\%$

 $Ni: 0.001 \sim 10\%$

 $Cu: 0. 001 \sim 5\%$

 $Co:0.001\sim5\%$ の1種または2種以上を含有することを特徴とする請求項 $1\sim6$ のいずれか1項に記載の高加工時のめっき密着性および延性に優れた高強度溶融2nめっき鋼板。

【請求項8】 鋼が、さらに質量%で、

Nb、Ti、Vの1種または2種以上を合計で0.00 40 1~1%含有することを特徴とする請求項1~7のいず れか1項に記載の高加工時のめっき密着性および延性に 優れた高強度溶融 Znめっき鋼板。

【請求項.9】 鋼が、さらに質量%で、

B:0.0001~0.1%を含有することを特徴とする請求項1~8のいずれか1項に記載の高加工時のめっき密着性および延性に優れた高強度溶融2nめっき鋼板。

【請求項10】 鋼が、さらに質量%で、2r、Hf、 Taの1種または2種以上を合計で0.001~1.0 50 %含有することを特徴とする請求項1~9のいずれか1

項に記載の高加工時のめっき密着性および延性に優れた 高強度溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項11】 鋼が、さらに質量%で、W:0.00 1~5%を含有することを特徴とする請求項1~10の いずれか1項に記載の高加工時のめっき密着性および延 性に優れた高強度溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項12】 鋼が、さらに質量%で、P:0.00 01~0.1%

S:0.0001~0.01%を含有することを特徴とする請求項1~11のいずれか1項に記載の高加工時のめっき密着性および延性に優れた高強度溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項13】 鋼が、さらに質量%で、Y、希土類元素 (Rem) の1種以上を0.0001~0.1%を含有することを特徴とする請求項1~12のいずれか1項に記載の高加工時のめっき密着性および延性に優れた高強度溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項14】 鋼のSi量が0.001~2.5%であることを特徴とする請求項1~13のいずれか1項に記載の疲労耐久性および耐食性に優れた高強度溶融亜鉛 20めっき鋼板。

【請求項15】 請求項1~14の何れか1項に記載の記載の鋼成分からなる鋳造スラブを鋳造ままもしくは一旦冷却した後に再度加熱し、熱延後巻取った熱延鋼板を酸洗後冷延し、その後、0.1×(Ac3~Ac1)+Ac1(℃)以上Ac3+50(℃)以下の温度域で10秒~30分焼鈍した後に、0.1~10℃/秒の冷却速度で650~700℃の温度域に冷却し、引き続いて1~100℃/秒の冷却速度でめっき浴温度~めっき浴温度+100(℃)にまで冷却した後、2nめっき浴温度 30~2nめっき浴温度+100(℃)の温度域で後続のめっき浸漬時間を含めて1秒~3000秒保持し、2nめっき浴に浸漬して、その後室温まで冷却することを特徴とする高加工時のめっき密着性および延性に優れた高強度溶融Znめっき鋼板の製造方法。

【請求項16】 Znめっき浴に浸漬した後、更に300~550℃で合金化処理を施し、その後室温まで冷却することを特徴とする請求項15記載の高加工時のめっき密着性および延性に優れた高強度溶融Znめっき鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、建材、家電製品、 自動車などに適する延性に優れた高強度溶融亜鉛めっき 鋼板及びその製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】溶融亜鉛めっきは鋼板の防食を目的として施され、建材、家電製品、自動車など広範囲に使用されている。その製造法としては、連続ラインに於いて、脱脂洗浄後、非酸化性雰囲気にて加熱し、H2 及びN2

を含む還元雰囲気にて焼鈍後、めっき浴温度近傍まで冷却し、溶融亜鉛浴に浸漬後、冷却、もしくは再加熱して Fe-Zn合金相を生成させた後に冷却、というゼンジマー法があり、鋼板の処理に多用されている。

【0003】めっき前の焼鈍については、脱脂洗浄後、非酸化性雰囲気中での加熱を経ず直ちにH2及びN2を含む還元雰囲気にて焼鈍を行う、全還元炉方式も行われる場合がある。また、鋼板を脱脂、酸洗した後、塩化アンモニウムなどを用いてフラックス処理を行って、めっき浴に浸漬、その後冷却、というフラックス法も行われている。

【0004】これらのめっき処理で用いられるめっき浴中には溶融亜鉛の脱酸のために少量のAlが添加されている。ゼンジマー法においてZnめっき浴は質量%で0.1%程度のAlを含有している。この浴中のAlはFeとの親和力がFe-Znよりも強いため、鋼をめっき浴に浸漬した際、鋼表面にFe-Al合金相すなわちAlの濃化層が生成し、Fe-Znの反応を抑制することが知られている。Alの濃化層が存在するために、得られためっき層中のAl含有率は通常、めっき浴中のAl含有率より高くなる。

【0005】近年、特に自動車車体において燃費向上を目的とした車体軽量化の観点から、延性の高い高強度鋼板の需要が高まりつつある。一方、高強度鋼板には種々の合金が添加されているうえ、組織制御による高強度化と高延性化を両立させる観点から熱処理方法にも大きな制約がある。

【0006】しかし、めっきの観点からすると鋼中の合金成分、中でもSiやAlの含有量が高くなったり、熱処理条件に大きな制約があったりすると、通常のAlを含有しためっき浴を用いたのでは、めっき濡れ性が大きく低下し、不めっきが発生するため外観品質が悪化したり、めっきが塗付できたとしても、高延性であるがゆえに高加工した場合の密着性が劣化してしまう。

【0007】この問題を解決する手段として、特開平3-28359号公報、特開平3-64437号公報等に見られるように、特定のめっきを付与することでめっき性の改善を行っているが、この方法では、溶融めっきライン焼鈍炉前段に新たにめっき設備を設けるか、もしくは、あらかじめ電気めっきラインにおいてめっき処理を行わなければならず、大幅なコストアップとなるという問題点がある。

【0008】また、高強度鋼板のめっき製造性改善を目的として、特開平5-230608号公報によりZn-Al-Mn-Fe系めっき層を有する溶融亜鉛めっき鋼板が開示されている。しかし、この発明は特に製造性には十分な考慮が払われているが、高強度かつ高延性材での高加工時のめっき密着性については配慮された発明ではない。

) 【0009】また、衝突エネルギー吸収能を高めること

を目的として、特開平11-189839号公報にフェ ライトを主相とし、その平均粒径が10μm以下であり、 第2相として体積分率で3~50%のオーステナイトま たは3~30%のマルテンサイトからなり、第2相の平 均粒径が5μm以下であり、選択的にベイナイトを含有 する鋼板が開示されている。しかし、この発明はめっき 濡れ姓を考慮するものではなく、高強度化に伴う薄肉化 に耐食性の点で対応しうる発明ではない。

[0010]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記課題を 解決し、不めっきや高加工時のめっき密着性を改善した 延性の優れた高強度溶融亜鉛めっき鋼板及びその製造方 法を提供することを目的とする。

[0011]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、種々検討 を行った結果、まずめっき層に特定の元素を適正濃度含 有させることで、高強度鋼板の溶融亜鉛めっき濡れ性が 向上することを見いだした。また、この効果は、めっき 相中A1濃度を低減することで強められること、さら に、鋼のSi含有率:X(質量%)、鋼のMn含有率: Y(質量%)、鋼のAl含有率:Z(質量%)、めっき 層のAl含有率:A(質量%)、めっき層のMn含有 率:B(質量%)が、

 $3 - (X + Y/1 0 + Z/3) - 12.5 \times (A - B)$ ≥ 0

 $3 - (X + Y / 10 + Z / 3) - 12.5 \times (A - B) \ge 0 \cdot \cdot \cdot (I)$

- (2) さらにめっき相中に Fe:5~20%を含有す ることを特徴とする(1)記載の高加工時のめっき密着 性および延性に優れた高強度溶融乙nめっき鋼板。
- (3) さらにめっき層中に、質量%で、Ca:0.00 $1 \sim 0.1 \, \text{Mmg} : 0.001 \sim 3 \, \text{Msi} : 0.001$ $\sim 0.1\%$ Mo: 0. 001 $\sim 0.1\%$ W: 0. 001 ~0. 1%Zr:0. 001~0. 1%Cs:0. 00 $1 \sim 0.1\%$, Rb: 0.001~0.1%, K: 0. $0.01 \sim 0.1\%$, Ag: 0. $0.01 \sim 5\%$, Na: 0. 001~0. 05%, Cd:0. 001~3%, C $u:0.001\sim3\%$, Ni:0.001~0.5%, Co: 0. 001~1%, La: 0. 001~0. 1 %, T1:0. 001~8%, Nd:0. 001~0. 1%, Y: 0. 001~0. 1%, In: 0. 001~ 40 5%, Be: 0. 001~0. 1%, Cr: 0. 001 ~0.05%, Pb:0.001~1%, Hf:0.0 01~0.1%, Tc:0.001~0.1%, Ti: 0. 001~0. 1%, Ge: 0. 001~5%, T a: 0. $001\sim0$. 1%, V: 0. $001\sim0$. 2 %、B:0.001~0.1%、の1種または2種以上 を含有することを特徴とする(1)又は(2)に記載の 高加工時のめっき密着性および延性に優れた高強度溶融 Znめっき鋼板。

*を満たす鋼およびめっき組成とすることにより、極めて 良好なめっきが合金元素を比較的多量に含む高強度鋼板 についても得られることを見いだした。さらに、合金元 素を選択・適量添加することに加えて鋼板のミクロ組織 を規定することで熱処理条件を緩和しても延性の高い鋼 板の製造が可能であることを見出した。

【0012】本発明は、上記知見に基づいて完成された もので、その要旨とするところは以下の通りである。

- (1) 質量%で、C : 0.0001~0.3%、S i:0.01-2.5%, Mn:0.01-3%, A 1:0.001~4%を含有し、残部Fe及び不可避不 純物からなる鋼板の表面に、質量%で、A1:0.00 1~0.5%、Mn:0.001~2%、を含有し、残 部が Z n 及び不可避不純物からなるめっき層を有する溶 融亜鉛めっき鋼板であって、鋼のSi含有率:X(質量 %)、鋼のMn含有率:Y(質量%)、鋼のAl含有 率:Z (質量%)、めっき層のA 1含有率:A (質量 %)、めっき層のMn含有率:B(質量%)が、下記 (I) 式を満たし、鋼板のミクロ組織が、体積分率で7 20 0~97%のフェライトを主相としその平均粒径が20 μm以下であり、第2相として体積分率で3~30%の オーステナイト及び/またはマルテンサイトからなり、 第2相の平均粒径が10μm以下であることを特徴とす

融乙nめっき鋼板。

はマルテンサイトの平均粒径がフェライトの平均粒径の 0.01~0.7倍であることを特徴とする(1)~

る高加工時のめっき密着性および延性に優れた高強度溶

- (3)の何れか1項に記載の高加工時のめっき密着性お 30 よび延性に優れた高強度溶融 Znめっき鋼板。
 - (5) 鋼板のミクロ組織が、体積分率で50~95% のフェライトを主相としその平均粒径が20μm以下で あり、第2相として体積分率で3~30%のオーステナ イト及び/またはマルテンサイトを含有し、それらの平 均粒径が10μm以下であり、さらに体積分率で2~4 7%のベイナイトからなることを特徴とする(1)~
 - (4)の何れか1項に記載の高加工時のめっき密着性お よび延性に優れた高強度溶融2nめっき鋼板。
 - (6) 鋼が、さらに質量%で、Mo:0.001~5 %、を含有することを特徴とする(1)~(5)のいず れか1項に記載の高加工時のめっき密着性および延性に 優れた高強度溶融乙nめっき鋼板。
 - (7) 鋼が、さらに質量%で、Cr:0.001~2 5%, Ni: 0. 001~10%, Cu: 0. 001~ 5%、Co:0.001~5%の1種または2種以上を 含有することを特徴とする (1)~ (6)のいずれか1 項に記載の高加工時のめっき密着性および延性に優れた 高強度溶融Znめっき鋼板。
- 鋼が、さらに質量%で、Nb、Ti、Vの1種 (8) (4) 鋼板の第2相であるオーステナイト及び/また 50 または2種以上を合計で0.001~1%含有すること

を特徴とする(1)~(7)のいずれか1項に記載の高加工時のめっき密着性および延性に優れた高強度溶融2nめっき鋼板。

- (9) 鋼が、さらに質量%で、B:0.0001~ 0.1%を含有することを特徴とする(1)~(8)のいずれか1項に記載の高加工時のめっき密着性および延性に優れた高強度溶融2nめっき鋼板。
- (10) 鋼が、さらに質量%で、Zr、Hf、Taの 1種または2種以上を合計で0.001~1.0%含有 することを特徴とする(1)~(9)のいずれか1項に 10 記載の高加工時のめっき密着性および延性に優れた高強 度溶融亜鉛めっき鋼板。
- (11) 鋼が、さらに質量%で、W:0.001~5%を含有することを特徴とする (1)~(10) のいずれか1項に記載の高加工時のめっき密着性および延性に優れた高強度溶融亜鉛めっき鋼板。
- (12) 鋼が、さらに質量%で、P:0.0001~0.1%
- S:0.0001~0.01%を含有することを特徴とする(1)~(11)のいずれか1項に記載の高加工時 20のめっき密着性および延工性に優れた高強度溶融亜鉛めっき鋼板。
- (13) 鋼が、質量%で、Y、希土類元素 (Rem) の1種以上を0.0001~0.1%含有することを特徴とする(1)~(12)のいずれか1項に記載の高加工時のめっき密着性および延性に優れた高強度溶融亜鉛めっき鋼板。
- (14)鋼のSi量が0.001~2.5%であることを特徴とする(1)~(3)のいずれか1項に記載の疲労耐久性および耐食性に優れた高強度溶融亜鉛めっき鋼 30板。
- (15) (1) ~ (14) の何れか1項に記載の記載の鋼成分からなる鋳造スラブを鋳造ままもしくは一旦冷却した後に再度加熱し、熱延後巻取った熱延鋼板を酸洗後冷延し、その後、0.1×(Ac3~Ac1)+Ac1(℃)以上Ac3+50(℃)以下の温度域で10秒~30分焼鈍した後に、0.1~10℃/秒の冷却速度で650~700℃の温度域に冷却し、引き続いて1~100℃/秒の冷却速度でめっき浴温度~めっき浴温度+100(℃)にまで冷却した後、Znめっき浴温度~Z40nめっき浴温度+100(℃)の温度域で後続のめっき*

 $3 - (X + Y/1 0 + Z/3) - 12.5 \times (A - B) \ge 0$

(I)式はめっき濡れ性に及ぼす鋼板およびめっき成分の影響を整理した重回帰分析により新たに見出した式である。

【0017】不めっきの発生が抑制される理由の詳細については不明であるが、めっき浴中に添加されたAlと鋼板表面に生成したSiO2との濡れ性が悪いため不めっきが発生すると考えられる。すなわち、Zn浴に添加したAlの悪影響を除去する元素を添加することで不め

*浸漬時間を含めて1秒~3000秒保持し、Znめっき 浴に浸漬して、その後室温まで冷却することを特徴とす る高加工時のめっき密着性および延性に優れた高強度溶 融Znめっき鋼板の製造方法。

(16) Znめっき浴に浸漬した後、更に300~550℃で合金化処理を施し、その後室温まで冷却することを特徴とする(15)記載の高加工時のめっき密着性および延性に優れた高強度溶融Znめっき鋼板の製造方法。

10 【0013】なお、本明細書中、鋼やめっき層のC、Si、Mn、Alなど各化学組成成分の含有量について特に断りなく単に「%」と表示している場合は、「質量%」を意味する。

[0014]

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。 【0015】本発明者らは、質量%で、C:0.000 $1 \sim 0.3\%$, Si: 0.001~2.5%, Mn: 0. 01~3%、A1:0. 001~4%を含有し、残 部Fe及び不可避不純物からなる鋼板を0. 1×(Ac 3~Ac1) +Ac1 (℃) 以上Ac3 +50 (℃) 以下 で10秒~30分焼鈍し、0.1~10℃/秒の冷却速 度で650~700℃の温度域に冷却し、引き続いて1 ~100℃/秒の冷却速度でめっき浴温度 (450~4 70℃) ~めっき浴温度+100(℃) にまで冷却した 後, 450~470℃のZnめっき浴に3秒間浸瀆を行 い、さらに500~550℃で10~60秒加熱を行っ た。その後、めっき鋼板表面の不めっき部面積を測定す ることでめっき性を、引張り試験にて機械的性質をそれ ぞれ評価した。さらに、めっき密着性を評価するため、 20%の引張り歪みを与えた後60°曲げー曲げ戻し加 工を施した後、ビニールテープを曲げ加工部に密着させ はがし、めっきの剥離面積を画像解析量により定量化す ることで評価した。このような試験の結果から、鋼中S i含有率:X(質量%)、鋼中Mn含有率:Y(質量 %)、鋼中A1含有率: Z (質量%)、めっき層中A1 含有率:A(質量%)、めっき層中Mn含有率:B(質 量%)として、整理したところ、下記(I)式を満たす 組成で、不めっきがなくかつ引張り・曲げ加工後のめっ きの鋼板との密着性が良好な高強度溶融めっき鋼板が得 られることを見出し本発明を完成させた。

[0016]

っきの発生を抑制することが可能となる。本発明者らが 鋭意検討した結果、めっき浴中にMnを適正な濃度範囲 で添加することで表記目的を達成出来ることが判明し た。MnはZn浴中に添加しているAlより優先的に酸 化皮膜を形成し、鋼板表面に生成しているSi系の酸化 皮膜との反応性を高めるものと推定される。

··· (I)

っきが発生すると考えられる。すなわち、Zn浴に添加 【0018】めっき付着量については、特に制約は設け したAlの悪影響を除去する元素を添加することで不め 50 ないが、耐食性の観点から片面付着量で5g/m²以上

-5-

であることが望ましい。本発明の溶融Znめっき鋼板上 に塗装性、溶接性を改善する目的で上層めっきを施すこ とや、各種の処理、例えば、クロメート処理、りん酸塩 処理、潤滑性向上処理、溶接性向上処理等を施しても、 本発明を逸脱するものではない。

【0019】めっき層中A1量を0.001~0.5% の範囲としたのは、0.001%未満では、ドロス発生 が顕著で良好な外観が得られないこと、0.5%を超え TAIを添加すると合金化反応を著しく抑制してしま い、合金化溶融亜鉛めっき層を形成することが困難とな 10 るためである。

【0020】めっき層中Mn量を0.001~2%の範 囲内としたのは、この範囲において不めっきが発生せ ず、良好な外観のめっきが得られるためである。Mn量 が上限の2%を超えるとめっき浴中にてMn-2n化合 物が析出し、めっき層中に取り込まれることで外観が著 しく低下する。

【0021】また、特にスポット溶接性や塗装性が望ま れる場合には、合金化処理によってこれらの特性を高め る事ができる。前記(15)に係る発明に記載の合金化 20 処理を施すことで、めっき層中にFeが取り込まれ、塗 装性やスポット溶接性に優れた高強度溶融亜鉛めっき鋼 板を得ることができる。合金化処理後のFe量が5%未 満ではスポット溶接性が不十分となる。一方、Fe量が 20%を超えるとめっき層自体の密着性を損ない、加工 の際めっき層が破壊・脱落し金型に付着することで、成 形時の疵の原因となる。したがって、合金化処理を行う 場合のめっき層中Fe量の範囲は5~20%とする。

【0022】前述のとおり、不めっきの発生が抑制され る理由の詳細については不明であるが、めっき浴中に添 30 加されたAlと鋼板表面に生成したSiO2との濡れ性 が悪いため不めっきが発生すると考えられる。すなわ ち、Zn浴に添加したAlの悪影響を除去する元素を添 加することで不めっきの発生を抑制することが可能とな る。本発明者らが鋭意検討した結果、上述したとおりM nを適正な濃度範囲で添加することで表記目的を達成出 来る。MnはZn浴中に添加しているAlより優先的に 酸化皮膜を形成し、鋼板表面に生成しているSi系の酸 化皮膜との反応性を高めるものと推定される。

【0023】さらにめっき層中にCa、Mg、Si、M 40 o、W、Zr、Cs、Rb、K、Ag、Na、Cd、C u、Ni、Co、La、Tl、Nd、Y、In、Be、 Cr、Pb、Hf、Tc、Ti、Ge、Ta、V、Bの 1種または2種以上を下記に説明する範囲内で含有する ことで、不めっきが抑制されることを見出した。

【0024】めっき付着量については、特に制約は設け ないが、耐食性の観点から片面付着量で5g/m²以上 であることが望ましい。本発明の溶融Znめっき鋼板上 に塗装性、溶接性を改善する目的で上層めっきを施すこ とや、各種の処理、例えば、クロメート処理、りん酸塩 50 ることや溶接性を劣化させることから3%を上限とし

10 処理、潤滑性向上処理、溶接性向上処理等を施しても、 本発明を逸脱するものではない。

【0025】めっき層中Ca量を0.001~0.1 %、Mg量を0.001~3%、Si量を0.001~ 0. 1質量%、Mo量を0. 001~0. 1質量%、W 量を0.001~0.1質量%、Zr量を0.001~ 0.1質量%、Cs量を0.001~0.1質量%、R b量を0.001~0.1質量%、K量を0.001~ 0. 1質量%、Ag量を0. 001~5質量%、Na量 を0.001~0.05質量%、Cd量を0.001~ 3質量%、Cu量を0.001~3質量%、Ni量を 0.001~0.5質量%、Co量を0.001~1質 量%、La量を0.001~0.1質量%、T1量を 0.001~8質量%、Nd量を0.001~0.1質 量%、Y量を0.001~0.1質量%、In量を0. 001~5質量%、Be量を0.001~0.1質量 %、Cr量を0.001~0.05質量%、Pb量を 0.001~1質量%、Hf量を0.001~0.1質 量%、Tc量を0.001~0.1質量%、Ti量を 0.001~0.1質量%、Ge量を0.001~5質 量%、Ta量を0.001~0.1質量%V量を0.0 01~0.2質量%、B量を0.001~0.1質量% の範囲内としたのは、それぞれこの範囲において不めっ きが抑制され、良好な外観のめっきが得られるためであ る。各元素の含有量が上限を越えるとそれぞれの元素を 含有するドロスの生成により、めっき外観が著しく低下 する。

【0026】次に、本発明における鋼板成分の限定理由 について述べる。

【0027】Cは、良好な強度延性バランスを確保する ための第2相の体積分率を十分確保する目的で添加する 元素である。特に第2相がオーステナイトである場合に は、体積分率のみならずその安定性向上にも寄与して延 性を大きく向上させる。強度および各第2相の体積分率 を確保するために下限を0.0001%とし、溶接性を 保持可能な上限として0.3%とした。

【0028】Siは、主相であるフェライト生成を促進 させることおよび強度延性バランスを劣化させる炭化物 の生成を抑制する目的で添加する元素であり、その下限 を0.01%とした。また、過剰添加は溶接性およびめ っき濡れ性に悪影響を及ぼすため、上限を2.5%とし た。また、特に強度よりも外観が問題となる場合には、 製造操業上問題とならない0.001%まで低減させて もよいこととした。

【0029】Mnは、めっき濡れ性および密着性の制御 に加えて、高強度化と延性劣化の1つの原因である炭化 物析出やパーライト生成を抑制する目的で添加し、0. 01%以上とした。一方では、第2相がオーステナイト の場合に延性向上に寄与するベイナイト変態を遅滞させ

た。

【0030】Alは、めっき濡れ性および密着性の制御 に加えて、延性向上特に第2相がオーステナイトの場合 に延性向上に寄与するベイナイト変態を促進させる効果 があり、強度延性バランスを向上させる。このため、 0.001%以上の添加とした。一方過剰添加は溶接性 およびめっき濡れ性を損なうため4%を上限とした。

【0031】Moは、強度延性バランスを劣化させる炭 化物やパーライトの生成を抑制する目的で添加できる元 素であり、緩和した熱処理条件下において良好な強度延 性バランスを得るために重要な添加元素である。その下 限は0.001%が望ましい。また、過剰添加は、延性 劣化を招くことから、上限は5%が望ましい。

【0032】さらに、本発明が対象とする鋼は、強度の さらなる向上を目的としてCr、Ni、Cu、Coの1 種または2種以上を含有できる。

【0033】Crは、強化目的および炭化物生成の抑制 の目的から添加する元素で、0.001%以上とし、2 5%を超える量の添加では、加工性に悪影響を及ぼすた め、これを上限とすることが好ましい。

【0034】Niは、めっき性向上および強化目的で 0.001%以上とし、10%を超える量の添加では、 加工性に悪影響を及ぼすため、これを上限とすることが 好ましい。

【0035】Cuは、強化目的で0.001%以上の添 加とし、5%を超える量の添加では、加工性に悪影響を 及ぼす傾向があるため、下限は0.001%、上限は5 %が好ましい。

【0036】Coは、めっき性制御、ベイナイト変態制 御による強度延性バランスの向上のため、0.001% 以上の添加とした。一方、添加の上限は特に設けない が、高価な元素であるため多量添加は経済性を損なうた め、5%以下にすることが望ましい。

【0037】さらに、本発明が対象とする鋼は、強度の さらなる向上を目的として強炭化物形成元素であるN b, Ti, Vの1種または2種以上を含有できる。これ らの元素は、微細な炭化物、窒化物または炭窒化物を形 成して、鋼板の強化のは極めて有効であるため、必要に 応じて1種または2種以上を0.001%以上添加する ことが好ましい。一方で、延性劣化や残留オーステナイ ト中へのCの濃化を阻害することから、合計添加量の上 限としては1%が好ましい。

【0038】Bもまた、必要に応じて添加できる。B は、粒界の強化や鋼材の高強度化に0.0001%以上 の添加で有効ではあるが、その添加量が0.1%を超え るとその効果が飽和するばかりでなく、必要以上に鋼板 強度を上昇させ、加工性が低下するため、上限は0.1 %とすることが好ましい。

【0039】強度のさらなる向上を目的として強炭化物 形成元素であるZr,Hf,Taの1種または2種以上 50 【0048】めっき性を確保し得る熱処理条件での製造

を含有できる。

【0040】これらの元素は、微細な炭化物、窒化物ま たは炭窒化物を形成して、鋼板の強化に極めて有効であ るため、必要に応じて1種または2種以上を0.001 質量%以上の添加とした。一方で、延性劣化や残留オー ステナイト中へのCの濃化を阻害することから、合計添 加量の上限として1.0質量%ととした。

12

【0041】W量を0.001~5質量%の範囲とした のは、0.001質量%以上で強化効果が現れること、 5 質量%を上限としたのは、これを超える量の添加で は、加工性に悪影響を及ぼすためである。

【0042】P量を0.0001~0.05質量%の範 囲としたのは、0.0001質量%以上で強化効果が現 れることや極低化は経済的にも不利であることからこれ を下限とした。また、0.1質量%を上限としたのは、 これを超える量の添加では、溶接性や鋳造時や熱延時の 製造性に悪影響を及ぼすためである。

【0043】 5量を0.0001~0.01質量%の範 囲としたのは、極低化は経済的にも不利であることか ら、0.0001質量%を下限とし、また、0.1質量 %を上限としたのは、これを超える量の添加では、溶接 性や鋳造時や熱延時の製造性に悪影響を及ぼすためであ

【0044】Y、希土類元素(REM)量を0.0001~ 0. 1質量%の範囲としたのは、0. 0001質量%以 上で濡れ性を改善でき、また、0.1質量%を上限とし たのは、これを超える量の添加では、溶接性や鋳造時や 熱延時の製造性に悪影響を及ぼすためである。

【0045】その他の不可避的不純物として、Snなど 30 があるが、Sn ≤ 0.01%以下の範囲であることが好 ましい。

【0046】次に、基材鋼板のミクロ組織について述べ る。延性を十分に確保するためには主組織をフェライト 相とするのが必要である。しかし、さらに高強度化を指 向する場合にはベイナイト相を体積分率で2%以上含ん でも良いが、延性を確保する観点からベイナイト相を含 まない場合はフェライトを体積分率で70%以上,ベイ ナイト相を含む場合は体積分率で50%以上含むことと した。

40 【0047】フェライトの体積分率の増加は延性を高め るが強度低下に結びつくため、上限はペイナイト相を含 有しない場合は体積分率で97%, ベイナイト相を含有 する場合は体積分率で95%とする。また、高強度と高 延性を両立させるため、残留オーステナイト及び/又は マルテンサイトを含む複合組織とする。高強度と高延性 のために、残留オーステナイト相及び/又はマルテンサ イトは、体積分率で合計3%以上とした。体積分率が合 計30%を超えると脆化傾向を示すため、これを上限と した。

14

性や高加工時のめっきの密着性を保つためと、鋼板自体の延性を十分に確保するために、フェライトの平均粒径を20μm以下とし、第2相であるオーステナイト及び/又はマルテンサイトの平均粒径を10μm以下と規定する。

【0049】さらに、めっき密着性と延性のバランスを良好にするためには、第2相をオーステナイト及び/又はマルテンサイトとし、主相であるフェライトの平均粒径に対して0.7以下の比率を確保することが望ましい。一方、第2相であるオーステナイト及び/又はマルテンサイトの平均粒径はフェライトの平均粒径の0.01倍未満とすることは実製造上困難であるため、0.01倍以上であることが好ましい。

【0050】ベイナイトを含む場合における体積分率等について説明すると次のとおりである。ベイナイト相は体積分率で2%以上含有することにより高強度化に役立つ上、オーステナイト相と共存するとオーステナイトの安定化に寄与して結果として高n値化に役立つ。また、この相は基本的に微細であり、高加工時のめっき密着性にも寄与する。特に第2相がオーステナイトの場合には、ベイナイトの体積分率を2%以上とすると、さらにめっき密着性と延性のバランスが向上する。一方で、過多に生成すると延性低下を招く事からベイナイト相は体積分率で47%以下とする。

【0051】上記の他にミクロ組織の残部組織として、 炭化物、窒化物、硫化物、酸化物の1又は2種以上を含 有する場合も本発明の鋼板の範疇であるが、これらの1 種又は2種以上は体積分率で1%以下であることが好ま しい。なお、上記ミクロ組織の、フェライト、ベイナイ ト、オーステナイト、マルテンサイトおよび残部組織の 同定、存在位置の観察および平均粒径(平均円相当径)と 占積率の測定は、ナイタール試薬および特開昭59-2 19473号公報に開示された試薬により鋼板圧延方向 断面または圧延方向と直角な断面を腐食して500倍~ 1000倍の光学顕微鏡観察により定量化が可能であ る。

【0052】平均粒径は、上記の方法により20視野観察以上した結果に基づいて、JISにより求めた値と定義する。

【0053】このような組織を有する高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法について以下に説明する。

【0054】熱延後冷延・焼鈍して本発明の鋼板を製造する場合には、前記(1)~(13)に係る発明の鋼板成分と同一の成分に調整されたスラブを鋳造ままもしくは一旦冷却した後再加熱して熱延を行い、その後酸洗し、冷延後焼鈍することで最終製品とする。スラブの冷却条件は特に限定することなく、本発明の効果を得ることができる。再加熱温度は熱延完了温度を確保するため、Ar3 変態温度以上で行うのが好ましい。この時、熱延完了温度は鋼の化学成分によって決まるAr3変態

温度以上で行うのが一般的であるが、Ar3 変態温度から10℃程度低温までであれば最終的な鋼板の特性を劣化を避けることができる。また、冷却後の巻取温度は鋼の化学成分によって決まるベイナイト変態開始温度以上とすることで、冷延時の荷重を必要以上に高めることがさけられるが、冷延の全圧下率が小さい場合にはこの限りでなく、鋼のベイナイト変態温度以下で巻き取られても最終的な鋼板の特性を劣化を避けることができる。また、冷延の全圧下率は、最終板厚と冷延荷重の関係から設定されるが、40%以上であれば最終的な鋼板の特性を劣化を避けることができる。

【0055】冷延後焼鈍する際に、焼鈍温度が鋼の化学 成分によって決まる温度Ac1 及びAc3 温度 (例えば 「鉄鋼材料学」:W. C. Leslie著、幸田成康監 訳、丸善P273) で、表現される0.1×(Ac3-A c 1) + A c 1 (℃) 未満の場合には、焼鈍温度で得 られるオーステナイト量が少ないので、最終的な鋼板中 に残留オーステナイト相またはマルテンサイト相を残す ことができないためにこれを焼鈍温度の下限とした。ま 20 た、焼鈍温度がAc3 +50 (℃) を超えても何ら鋼板 の特性を改善することができず製造コストの上昇を招く ために、焼鈍温度の上限をA c 3 + 5 0 (℃) とした。 この温度での焼鈍時間は鋼板の温度均一化に加えて、主 相および第2相の粒径を制御する目的とオーステナイト の確保のために10秒以上が必要である。鋼板成分にも 依存するが、この温度域で3分~10分保持することが フェライトおよび第2相の粒径を20μmおよび10μ m以下とし、粒径の比を 0. 01~0. 7とするために は望ましい。しかし、30分超では、鋼板成分によって 30 は粒の粗大化を招く。また、コストの上昇を招くのでこ れを上限とした。

【0056】その後の一次冷却はオーステナイト相からフェライト相への変態を促して、未変態のオーステナイト相中にCを濃化させてオーステナイトの安定化をはかるのに重要である。また、生成するフェライトの粒径を制御する目的からも、ここでの冷却速度を制御する必要があり、この冷却速度が0.1℃/秒未満にすることは粗大化してしまうことにに加え、必要な生産ラインとは程大化してしまうことにに加え、必要な生産ラインとは長くしたり、生産速度を極めて遅くするといった製造上のデメリットを生じるために、この冷却速度の下限を0.1℃/秒とした。一方、冷却速度が10℃/秒超の場合にはフェライト変態が十分に起こらず、最終的な鋼板中の残留オーステナイト相確保が困難となったり、マルテンサイト相などの硬質相が多量になってしまうため、これを上限とした。

【0057】この一次冷却が650℃未満まで行われると、冷却中にパーライトが生成し、オーステナイト安定化元素であるCを浪費し、最終的に十分な量の残留オーステナイトが得られないために、これを下限とした。しかしながら、冷却が700℃超までしか行われなかった

た。

16

場合にはフェライト変態の進行が十分ではないのでこれ を上限とした。

【0058】引き続き行われる二次冷却の急速冷却は、冷却中にパーライト変態や鉄炭化物の析出などが起こらないような冷却速度として最低1℃/秒以上が必要となる。但しこの冷却速度を100℃/秒超にすることは設備能力上困難であることから、1~100℃/秒を冷却速度の範囲とした。

【0059】この二次冷却の冷却停止温度が2nめっき浴温度よりも低いと操業上問題となり、めっき浴温度+ 10100(℃)を超えると炭化物析出が短時間で生じるため得られる残留オーステナイトやマルテンサイトの量が確保できなくなる。このため、2次冷却の停止温度を2nめっき浴温度~2nめっき浴温度+100(℃)とした。その後、操業上の通板の安定性確保やできるだけベイナイトの生成を促進すること、さらにはめっきの濡れ性を十分確保する目的から、この温度域で、後続のめっき浸漬時間も合わせて1秒以上保持することが望ましい。またこの保持時間が長時間になると生産性上好ましくないうえ、炭化物が生成してしまうことから合金化処理を含まずに3000秒以内とすることが望ましい。めっき浴温度は、一般に鋼板等の2nめっき処理で行われる温度でよく、好ましくは、450~470℃程度である。

【0060】鋼板中に残留しているオーステナイト相は、その一部をベイナイト相へ変態させオーステナイト中の炭素濃度を更に高めることにより、室温で安定にすることができる。合金化処理を併せてベイナイト変態を促進するためには、300~550℃の温度域に15秒から20分保持することが望ましい。300℃未満ではベイナイト変態が起こりにくく、550℃を超えると炭 30化物が生じて十分な残留オーステナイト相を残すことが困難となるため、合金化処理温度の下限は300℃、上限は550℃が好適である。

【0061】マルテンサイト相を生成させるには、残留オーステナイト相の場合とは異なりベイナイト変態を生じさせる必要がない。一方では、炭化物やパーライト相の生成は残留オーステナイト相と同様、抑制する必要があるため、2次冷却後の十分な合金化処理を行うため400℃~550℃の温度域で合金化処理することが好ましい。

[0062]

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに詳細に 説明する。

【0063】表1に示すような組成の鋼板を、1200 でに加熱し、Ar3 変態温度以上で熱延を完了し、冷却 後各鋼の化学成分で決まるベイナイト変態開始温度以上 で巻き取った鋼帯を酸洗後、冷延して1.0 mm厚とし た。

【0064】その後、各鋼の成分(質量%)から下記式 にしたがってAc1とAc3変態温度を計算により求め 50 [0 0 6 5] A c₁ = 7 2 3 - 1 0. $7 \times M n \% + 2$ 9. $1 \times S i \%$

A c₃ = 9 1 0 - 2 0 3 × (C%) $^{1/2}$ + 4 4. 7 × S i % + 3 1. 5 × M o % - 3 0 × M n % - 1 1 × C r % + 4 0 0 × A 1 %,

これらのA c1 およびA c3 変態温度から計算される焼鈍温度に10% H2 -N2 雰囲気中で昇温・保定したのち、0. $1\sim10$ $\mathbb{C}/$ 秒の冷却速度で680 \mathbb{C} まで冷却し、引き続いて $1\sim20$ $\mathbb{C}/$ 秒の冷却速度でめっき浴温度にまで冷却し、浴組成を種々変化させた460 \mathbb{C} の亜鉛めっき浴に3 秒間浸漬することでめっきを行った。

【0066】また、一部の鋼板については、Fe-Zn合金化処理として、Znめっき後の鋼板を $300\sim55$ 0℃の温度域で $1500\sim20$ 分保持し、めっき層中のFe含有率が $5\sim20$ 質量%となるよう調節した。めっき表面外観のドロス巻き込み状況の目視観察および不めっき部面積の測定によりめっき性を評価した。作製しためっきはめっき層をインヒビターを含有した5%塩酸溶液で溶解し化学分析に供し組成を求めた。

【0067】これらのZnめっき処理を施した鋼板から JIS5号引張り試験片を採取して、機械的性質を測定した。さらに、引張り歪み20%を与えた後に60°曲げー曲げ戻し試験による高加工後のめっき密着性を評価した。めっきの密着性は曲げー曲げ戻し後にビニールテープを曲げ部分に付着させ、再びはがすことで、単位長さあたりの剥離率を測定して比較評価した。製造条件を表3に示す。

【0068】表2に示すように、本発明鋼のD1~D12(No.1、2、5、12、13、20、22~24、32、34~36、39、42)は、まず不めっきがなく、強度・伸びバランスに優れるうえ、20%加工後の曲げ-曲げ戻しを行ってもめっき剥離率が1%以下と低い。また、めっき層中の成分に第4元素(表2中の「めっき相中の他の元素」)が添加されている場合には、式(I)の値が比較的低い場合においても良好なめっき性を示すことがわかる。

【0069】一方、比較鋼であるC1~C5(No.44~48)では、試料作成時の熱延において、割れが多40発し、製造性が劣悪であった。得られた熱延板は研削して割れを取り除いた後、冷延焼鈍して材質試験に用いたが、高加工後のめっき密着性については劣悪であるかまたは20%の加工を加えることができないもの(C2およびC4)もあった。

【0070】また、(I) 式を満たさないNo.3、21、46、48はめっきの濡れ性が劣化したり、高加工後のめっき密着性については劣悪である。また鋼板のミクロ組織の規定を満たさない場合にも高加工後のめっき密着性については劣悪である。

0 【0071】また、No. 3は、2次冷却速度が遅いた

18

め、マルテンサイト及びオーステナイトが生成せずにパ * 【0072】 ーライトが生成し、高加工後のめっき密着性については 【表1】 劣悪である。 *

表1 化学成分と製造性およびめっき濡れ性

| 領租 | u | Si | Mn | Al | Mo | Cr | Ni | Cu | Co | Nb | Ti | V | В | Zr | Hf | Ta | W | Р | s | Υ | REM | |
|-----|------|-------|------|---------|------|------|------|------|------|------|------|-------|--------|------|------|------|------|------|-------|-------|--------|-----|
| D1 | 0.15 | 0.45 | 0.95 | 1.12 | | | | | | | | | | | | | | 0.02 | 0.005 | | | 免明貨 |
| D2 | 0.16 | 0.48 | 0.98 | 0.95 | 0.15 | | | | | | | | | | | | | 0.01 | 0.006 | | | 1 1 |
| D3 | 0.13 | 1.21 | 1.01 | 0.48 | 0.12 | | | | | | | | | | | | | 0.01 | 0.007 | | | i i |
| D4 | 0.09 | 0.49 | 1.11 | 1.51 | 0.19 | | | | | | | | | | | | | 0.02 | 0.001 | | | 1 1 |
| D5 | 0.06 | 0.89 | 1.21 | 0.62 | 0.09 | 0.09 | | | | | | | | | | | | 0.03 | 0.004 | | | |
| Dβ | 0.11 | 1.23 | 1.49 | 0.31 | | | 0.74 | 0.42 | | | | 0.005 | | | | | | 0.01 | 0.003 | | | |
| D7 | 0.22 | 1.31 | 1.09 | 0.75 | 0.23 | | | | 0.08 | | | | | | | | | 0.01 | 0.004 | | | |
| D8 | 0.07 | 0.91 | 1.56 | 0.03 | | | | | | 0.01 | 0.01 | | | | | | | 0.02 | 0.004 | | | |
| D9 | 0.05 | 0.91 | 1.68 | 0.03 | 0.55 | 1.65 | | | | | | | 0.0026 | | | | | 0.01 | 0.002 | | | |
| D10 | 0.18 | 0.11 | 1.1 | 0.87 | 0.08 | | | | | | | | | 0.01 | | | 0.05 | 0.02 | 0.03 | | 0.0007 | |
| D11 | 0.17 | 0.21 | 0.9 | 1.2 | 0.38 | 0.1 | | | | | | | | | 0.01 | 0.02 | | 0.03 | 0.02 | | | |
| D12 | 0.21 | 0.11 | 1.05 | 0.78 | | | | | | | | | | | | | 0.25 | 0.01 | 0.03 | 0.009 | | |
| C1 | 0.42 | 0.32 | 2.81 | :: 5.50 | | | | | | | | | | | | | | | | | | 比較級 |
| C2 | 0.27 | 1.22 | 1.97 | 0.03 | 0.52 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| C3 | 0.05 | ::741 | 0.6 | 0.05 | | | | 8.54 | | | | | | | | | | | | | | |
| C4 | 0.08 | 0.21 | 0.4 | 0.06 | | | | | | 3.22 | | | | | | | | | | | | |
| C5 | 0.15 | 2.61 | 1.32 | 0.02 | | | | | | | | | 0.5 | | | | | | | | | |

表中の下線は本発明の範囲外の条件。

[0073]

【表2】

| - | _ | | | | | | | | | STEEL ! | ミクロ相 | | | | | | | | | | Γ |
|----------|-----|----------|----------------|---------------------|-------|------------------|------|-----------------|------------|---------|----------------------|-----|------|-----|-------------------|------|-----|-----------------------------|--------------|---|----------|
| | No | Ø Al% | 層中 の Mn% | 勝中 の Fe% ↔ | の値 | めっき層中の他 の元素 | 化の有無 | 不めっ きの有 無 | TS/M Pa | EL/% | フェライ トの体積 分率/% | テナイ | サイトの | | 班部組 繳/% *** | トの平 | 平均粒 | マルテン サイトの 平均粒 径/μm | と第2相 平均数径 | 20%引張り 加工後の 60° 曲げ- 曲げ戻し後 のめっき刺 離率/% | |
| 21 | Ľ | 0.1 | 0.8 | 10 | | | 有り | 無し | 575 | 39 | 91.6 | 4.9 | Ō | 3.5 | *** | 12.5 | 2.2 | | 0.176 | 0 | 美明日 |
| 21_ | 1 2 | 0.1 | 0.8 | | 10.1 | | | 無し | 585 | 42 | 90.8 | 5.3 | 0 | 3.9 | *** | 12.2 | 2.5 | | 0.205 | 0.1 | 免明的 |
| 21 | 3 | | 和學D | | -937 | House the second | 無し | 微小 | 580 | 41 | 91.2 | 5.1 | 0 | 3.7 | *** | 11.8 | 2.3 | | 0.195 | | 比较的 |
|)1 — | Ľ | 0.1 | 0.8 | 11 | 10.1 | | 有り | 無し | 530 | 31 | 85 | Ω | Q | 0 | 11-15 | 13.5 | | | | | 比較的 |
|)2 | 5 | | 0.1 | 8 | 2.98 | | 有り | | 605 | 38 | 90.5 | 5.6 | 0 | 3.9 | *** | 10.1 | 2.3 | | 0.228 | 0 | 免明的 |
| 22 | _6 | 0.04 | 0.02 | 10 | | Mo:0.01 | 有り | | 605 | 36 | 90.5 | 5.6 | | 3.9 | *** | 10.1 | 2.3 | | 0.228 | | 発明的 |
|)2 | | 0.04 | 0.01 | 9 | 1.73 | Ge:0.9, Mg:0.005 | 有り | 無し | 605 | 36 | 90.5 | 5.6 | 0 | 3.9 | *** | 10.1 | 2.3 | | 0.228 | | 免明 |
|)2 | В | | 0.01 | 9 | | | 有り | 無し | 605 | 36 | 90.5 | 5.6 | 0 | 3.9 | *** | 10.1 | 2.3 | | 0.228 | | 免明 |
|)2 | 9 | 0.03 | 0.01 | 9 | 1.855 | Na:0.01, Ca:0.01 | 有り | 無し | 605 | 36 | 90.5 | 5.6 | 0 | 3.9 | *** | 10.1 | 2.3 | | 0.228 | | 発明 |
|)2 | 10 | 0.04 | 0.01 | 9 | 1.73 | Pb:0.4 | 有り | 難し | 605 | 36 | 90.5 | 5.6 | 0 | 3.9 | *** | 10.1 | 2.3 | | 0.228 | | 発明(|
|)2 | 11 | 0.03 | 0.05 | 8 | | Tc:0.02 | 有り | 無 | 605 | 36 | 90.5 | 5.6 | 0 | 3.9 | *** | 10.1 | 2.3 | | 0.228 | | 免明 |
|)2 | 12 | | 0.1 | | 2.98 | | 無し | 無し | 615 | 37 | 89.5 | 6.2 | 0 | 4.3 | *** | 10.2 | 2.5 | | 0.245 | | 免明 |
|)3_ | 13 | | 0.2 | 10 | 3.53 | | 有り | 無し | 610 | 36 | 89.8 | 6.4 | 0 | 3.8 | *** | 8.9 | 2.6 | | 0.292 | | 免明 |
| Š | 14 | 0.3 | 0.4 | 8 | | Si:0.01 | 有り | 無し | 610 | 36 | 89.8 | 6.4 | 0. | 3.8 | *** | 8.9 | 2.6 | | 0.292 | | 発明 |
| 23 | 15 | 0.3 | 0.2 | 10 | 0.279 | TI:0.08 | 有り | 微小 | 610 | 36 | 89.8 | 6.4 | 0 | 3.8 | *** | 8.9 | 2.6 | | 0.292 | | 免明 |
| ĕ | 16 | 0.1 | 0.2 | 9 | | | 有り | 無し | 610 | 36 | 89.8 | 6.4 | 0 | 3.8 | *** | 8.9 | 2.6 | | 0.292 | | 発明 |
| 2 | 7 | 0.15 | 0.2 | 9 | | | 有り | 無し | 610 | 36 | 89.8 | 6.4 | 0 | 3.8 | *** | 8.9 | 2.6 | | 0.292 | | 発明 |
|)3_ | 18 | 0.2 | 0.2 | 10 | 1.529 | In:0.7 | 有り | 無し | 610 | 36 | 89.8 | 6.4 | 0 | 3.8 | *** | 8.9 | 2.6 | | 0.292 | | 免明 |
| <u>ۃ</u> | 19 | 0.4 | 0.3 | 10 | | K:0.04 | 有り | 無し | 610 | 36 | 89.8 | 6.4 | 0 | 3.8 | *** | 8.9 | 2.6 | | 0.292 | | 発明 |
| 3 | æ | 0.04 | 0.2 | | 3.53 | | 無し | 無し | 620 | 36 | 88.8 | 6.7 | 0 | 4.5 | 9:0:0 | 8.7 | 2.7 | | 0.310 | | 免明 |
|)3 | 21 | 0.3 | | 8 | ·-222 | TELLE E FL | 有り | 多発 | 615 | 36 | 89.5 | 6.4 | 0 | 4.1 | *** | 8.5 | 2.6 | | 0.306 | | 比较的 |
| 14 | 22 | 0.02 | 0.05 | 9 | 2.27 | | | 無し | 565 | 40 | 93.7 | 3.5 | 0 | 2.8 | *** | 11.5 | 2.3 | | 0.200 | | 発明 |
| 6 | 23 | 1 | | 15 | 1.78 | | | 無し | 635 | 33 | 88.8 | 0 | 8.1 | 3.1 | *** | 7.5 | | 3.4 | 0.453 | | 発明 |
| 8 | 24 | 0.15 | 0.1 | 10 | 0.89 | | 有り | | 680 | 33 | 85.4 | 8.1 | 0 | 6.5 | *** | 5.3 | 1.9 | | 0.358 | | 免明 |
| 16 | 25 | 0.15 | 0.2 | 10 | | | 有り | 無し | 680 | 33 | 85.4 | 8.1 | 0 | 6.5 | *** | 5.3 | 1.9 | | 0.358 | | 免明 |
| 8 | 26 | 0.15 | 0.25 | 10 | 2.768 | Rb:0.01 | 有り | 無し | 680 | 33 | 85.4 | 8.1 | 0 | 8.5 | *** | 5.3 | 1.9 | | 0.358 | | 免明 |
| 6 | 27 | 0.2 | 0.1 | 10 | | Cd:0.01 | 有り | 微小 | 680 | 33 | 85.4 | 8.1 | 0 | 6.5 | *** | 5.3 | 1.9 | | 0.358 | | 発明 |
| 96 | 28 | 0.2 | 0.1 | 10 | 0.268 | | 有り | 微小 | 680 | 33 | 85.4 | 8.1 | 0 | 6.5 | *** | 5.3 | 1.9 | | 0.358 | | 発明 |
| 8 | 29 | 0.15 | 0.05 | 10 | 0.268 | Cu:0.5, Ni:0.2 | 有り | 無し | 680 | 33 | 85.4 | 6.1 | 0 | 6.5 | *** | 5.3 | 1.9 | | 0.358 | | 発明 |
| ₩. | 30 | 0.25 | 0.15 | 9 | 0.268 | Ti:0.05 | 有り | 無し | 680 | 33 | 85.4 | 8.1 | | 6.5 | *** | 5.3 | 1.9 | _ | 0.358 | | 発明 |

表中の下線は本発明の範囲外の条件。

主相がフェライトとベイナイトの適合しており相の定量的固定が困難である。一方では、破断伸びが20%以下と低延性であり、高加工後のかっき囲着性の評価が不可能である。
**含金化知道のない場合にはかっき相中にFoはほとんどふくまれない。
***含金化知道のない場合にはかっき相中にFoはほとんどふくまれない。
***各層の体積分率の合計100%となるが、及化物、酸化物、硫化物および酸化物等の光学額微鏡レベルでは健康固定困難な相については主相の体積率に加えた。

[0074]

【表3】

| 表2 | (続き) |
|----|------|
|----|------|

| | | | | | | | | | 機械的 | 内性質 | ミクロ組 | | | | | | | | | | |
|-----|----|---------|------|------------------------|-------------|----------------------|----|------------|------------|-------|----------------------|------------------------|--------------------|------------------------------------|-------------------|------------|-----|---------|--------------------|--|-----|
| 鋼租 | | 層中 の | 層中の | か 暦 の Fe キ | (1) 式 の値 | めっき層中の他 の元素 | | | TS/M Pa | EI./N | フェライ トの体積 分率/% | アナ イ トの体 | サイトの 体積分 率/% | ベイナ イトの 体徴分 ^{本本} | 強部組 機/% *** | トの平 均粒径 | 平均粒 | サイトの | と第2相 平均粒径 の比 | 20%引張り 加工徒の 60°曲げ- 曲げ戻し後 のめっき剥 離率/% | |
| D8 | 31 | 0.1 | 0.1 | 10 | | | 有り | 無し | 680 | 33 | 85.4 | 8.1 | O | 6.5 | *** | 5.3 | 1.9 | | 0.358 | 0 | 発明鋼 |
| D7 | 32 | 0.04 | 0.5 | 15 | 6.97 | | 有り | 微小 | 810 | 32 | 82.5 | 9.7 | 0 | 7.8 | *** | 4.6 | 1.8 | | 0.391 | 0.4 | 発明鋼 |
| D7 | 33 | 0.04 | 0.5 | 15 | 6.97 | | 無し | 微小 | 890 | 18 | 主相は、 | フェライ | トとベイナ | イトの | 昆合* | | | | | | 比較個 |
| D8 | 34 | 0.4 | 8.0 | | 6.24 | | 無し | 微小 | 795 | 30 | 83.5 | 0 | 11.2 | 5.3 | *** | 3.9 | | 2 | 0.513 | 0.5 | 発明鋼 |
| D9 | 35 | 0.5 | 0.8 | | 5.7 | | 無し | 微小 | 845 | 27 | 89.5 | 0 | 10.5 | 0 | *** | 3.5 | | 1.8 | 0.514 | 0.7 | 発明鋼 |
| D10 | 36 | 0.5 | 0.7 | 11 | 4.99 | La:0.005 | 有り | 無し | 620 | 33 | 92.5 | 4 | 0 | 3.5 | *** | 11 | 2.8 | | 0.255 | 0 | 発明鋼 |
| D10 | 37 | 0.5 | 0.4 | 10 | 1.24 | Zr:0.01, W:0.01 | 有り | 微小 | 620 | 33 | 92.5 | 4 | 0 | 3.5 | *** | 11 | 2.8 | | 0.255 | 0 | 発明鋼 |
| D10 | 38 | 0.4 | 0.25 | 9 | 0.615 | K:0.04 | 有り | 無し | 620 | 33 | 92.5 | 4 | 0 | 3.5 | *** | - 11 | 2.8 | | 0.255 | 0 | 免明鋼 |
| D11 | 39 | 0.3 | 0.2 | | 1.05 | H f. 0.01 | 無し | 無し | 670 | 31 | 89.3 | 0 | 9.2 | 1.5 | 1 | 7 | | 2.2 | 0.314 | 0 | 発明網 |
| D11 | 40 | 0.3 | 0.15 | | 0.425 | Mo:0.01, Ta:0.02 | 無し | 無し | 670 | 31 | 89.3 | 0 | 9.2 | 1.5 | | 7 | | 2.2 | 0.314 | 0 | 発明鋼 |
| D11 | 41 | 0.25 | 0.1 | | 0.425 | Co:0.2, B:0.005 | 無し | 微小 | 870 | 31 | 89.3 | 0 | 9.2 | 1.5 | | 7 | | 2.2 | 0.314 | 0.1 | 発明如 |
| D12 | 42 | 0.05 | 0.02 | 11 | 2.167 | Y:0.01 | 有り | 無し | 620 | 37 | 88.5 | 7.5 | 0 | 4 | | 8.5 | 2.5 | | 0.294 | Ö | 発明的 |
| D12 | 43 | 0.1 | 0.01 | 11 | 1.417 | Mo:0.02, K:0.02 | 有り | 無し | 620 | 37 | 88.5 | 7.5 | О | 4 | | 8.5 | 2.5 | | 0.294 | 0 | 免明纸 |
| c | # | 0.4 | 0.8 | 10 | 5.81 | | 有り | 微小 | 775 | 22 | 77 | Q | Q | 23 | *** | 3.4 | | | | | 比較鋼 |
| C2 | 45 | 0.04 | 0.5 | | 7.23 | | 無し | 微小 | 995 | :-12 | 主相はこ | エライ | とベイナ | イトのこ | 2合* | | | | | | 比较鋼 |
| C3 | 46 | 0.01 | 0.01 | | 448 | | 無し | めっき 濡れず | | | | | | | | | | | | | 比较鋼 |
| C4 | 47 | 0.01 | 0.01 | 12 | | | | 無し | 895 | i 13 | 主相は、 | 7ェライ | トとペイナ | イトの | 昆合* | | | | | | 比較鋼 |
| C5 | 48 | 0.01 | 0.01 | | -0.75 | | 有り | めっき 潜れず | | | | | | | | | | | | | 比较鋼 |

表中の下線は本発明の範囲外の条件。

[0075]

表3 製造条件と高加工後のめっき密着性

【表4】

| 鋼種 | | 焼鈍条件: ℃X分 | 1次冷却 速度: ℃/s | 1次冷却 停止温 度: ℃ | 2次冷却 速度: ℃/s | 2次冷却 停止温 度: ℃ | めっき処理を含めた 停留条件 | | 合金化 処理時間:秒 | 20%引張り加工後の 60°曲げ-曲げ戻し後の めっき剥離率/% | |
|-----|------|----------------------|--------------------|------------------------|--------------------|------------------------|-------------------|--------------|---------------|--|-----|
| D1 | 1 | 800℃x3分 | 1 | 680 | 10 | 465 | 465~460°Cで18s | 515 | 25 | 0 | 発明鋼 |
| D1 | 2 | 800℃x3分 | 1 | 680 | 10 | 465 | 465~460℃で23s | 無し | 無し | 0.1 | 発明鋼 |
| D1 | 3 | 800℃x3 分 | 1 | 680 | 0.5 | 465 | 465~460℃で23s | 無し | 無し | 12 | 比較鋼 |
| D1 | 4 | 800℃x3 分 | 1 | 680 | 10 | 465 | 465~460℃で18s | ···.~··:.600 | 25 | 4 | 比較鋼 |
| D2 | 5 | 800℃x3分 | 1 | 680 | 10 | 470 | 470~460℃℃15s | 520 | 25 | 0 | 発明鋼 |
| D2 | 12 | 800℃x3分 | 1 | 680 | 10 ′ | 470 | 470~460℃で25s | 無し | 無し | 0.1 | 発明鋼 |
| D3 | 13 | 810℃x3 分 | 1 | 680 | 5 · | 470 | 470~460℃で18s | 510 | 25 | 0~0.1 | 免明鋼 |
| D3 | 20 | 810℃x3 分 | 1 | 680 | 5 | 470 | 470~460℃で33s | 無し | 無し | 0.2 | 発明鋼 |
| D3 | 21 | 810℃x3 分 | 1 | 680 | 5 | 470 | 470~460℃で25s | 510 | 25 | 46 | 比較鋼 |
| D4 | 22 | 830℃x3 分 | 0.5 | 680 | 3 | 475 | 475~460℃で20s | 515 | 25 | 0 | 発明鋼 |
| D5 | 23 | 830℃x3分 | 0.5 | 680 | 7 | 475 | 475∼460°Cで5s | 520 | 25 | 0.3 | 免明鋼 |
| D6 | 24 | 830℃x3分 | 0.3 | 650 | 8 | 480 | 480~460°C €20s | 520 | 25 | 0~0.5 | 発明鋼 |
| D7 | 32 | 800℃x3 分 | 1 | 680 | 10 | 470 | 470~460℃で25s | 520 | 25 | 0.4 | 発明鋼 |
| D7 | 33 | 1200°Cx0.551 | 70 | 680 | 70 | 470 | 470~460℃で25s | 無し | 無し | 20%引張り加工不可 | 比较鋼 |
| D8 | 34 | 860℃x3分 | 1 | 680 | 10 | 480 | 480~460℃で5s | 無し | 無し | 0.5 | 発明鋼 |
| D9 | 35 | 860°Cx3 分 | 0.5 | 650 | 3 | 480 | 480~460℃で5s | 無し | 無し | 0.7 | 発明鋼 |
| D10 | _ 36 | 840℃x3分 | 1 | 680 | 10 | 460 | 460℃で20s | 510 | 25 | 0 | 発明鋼 |
| D11 | 39 | 850℃x3 分 | 1 | 680 | 30 | 460 | 460℃で5s | 無し | 無し | 0 | 発明鋼 |
| D12 | 42 | 830℃x3 分 | 1 | 680 | 10 | 460 | 460℃で20s | 510 | 25 | 0~0.1 | 発明鋼 |
| C1 | 44 | 850℃x3分 | 5 | 680 | 30 | 470 | 470~460℃で15s | 510 | 25 | 20%引張り加工不可 | 比較鋼 |
| C2 | 45 | 850℃x3分 | 1 | 690 | 10 | 470 | 470~460℃で5s | 無し | 無し | 20%引張り加工不可 | 比较鋼 |
| C3 | 46 | 1000℃x3分 | 5 | 680 | 10 | 470 | 470~460℃で15s | 無し | 無し | 引張り試験前に不めっき | 比较鋼 |
| C4 | 47 | 850℃x3分 | 5 | 680 | 30 | 470 | 470~460℃で15s | 510 | 25 | 20%引張り加工不可 | 比较鋼 |
| C5 | 48 | 950℃x3分 | 1 | 680 | 30 | 470 | 470~460℃で15s | 510 | 25 | 引張り試験前に不めっき | 比较銅 |

[0076]

【発明の効果】本発明により、不めっきや高加工時のめ

っき密着性を改善した延性の優れた高強度溶融亜鉛めっ き鋼板を得ることができる。

^{*}主相がフェライトとペイナイトの混合しており相の定量的同定が困難である。一方では、破断伸びが20%以下と低延性であり、高加工後のめっき密着性の評価が不可能である。

^{**}合金化処理のない場合にはめっき相中にFeはほとんどふくまれない。

^{***}各層の体積分率の合計100%となるが、炎化物、酸化物、硫化物および酸化物等の光学顕微鏡レベルでは観察周定困難な相については主相の体積率に加えた。

表中の下節は本発明の範囲外の条件。 1次冷却速度: 焼鈍後に、650~700℃までの冷却速度 2次冷却速度: 650~700℃からめっき浴温度~めっき浴温度+100(℃)までの冷却速度

フロントページの続き

| (51) Int.CI. ⁷ | 識別記号 | FΙ | テーマコード(参考) |
|---------------------------|--------------|--------------------|-----------------------|
| C 2 2 C 38/00 | 3 0 1 | C 2 2 C 38/00 | 3 0 1 T |
| 38/58 | | 38/58 | |
| C 2 3 C 2/28 | | C 2 3 C 2/28 | |
| 2/40 | | 2/40 | |
| (72)発明者 高橋 学 | | (72)発明者 宮坂 明博 | |
| 富津市新富20- | 1 新日本製鐵株式会社技 | 富津市新富20- | - 1 新日本製鐵株式会社技 |
| 術開発本部内 | | 術開発本部内 | |
| (72)発明者 森本 康秀 | | Fターム(参考) 4K027 AA0 | 2 AA05 AA23 AB02 AB07 |
| 富津市新富20一 | 1 新日本製鐵株式会社技 | AB2 | 8 AB44 AC12 AC73 AE03 |
| 術開発本部内 | | AE1 | 2 AE22 |
| (72)発明者 黒崎 將夫 | | 4K037 EA0 | 0 EA01 EA02 EA04 EA05 |
| 富津市新富20- | 1 新日本製鐵株式会社技 | EA0 | 6 EA10 EA11 EA12 EA13 |
| 術開発本部内 | | EA1 | 5 EA16 EA17 EA19 EA20 |
| | | EA2 | 1 EA23 EA25 EA27 EA28 |
| | | EA2 | 9 EA31 EA32 EA33 EA35 |
| | | EA3 | 6 EB02 EB05 EB06 EB08 |
| | | EB1 | 2 |